ÜBER CONDENSATIONEN

VON

AMINEN, PHENOLEN UND ALKOHOLEN

MIT

DINITROMETADICHLORBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

WILLY FÖHRENBACH

AUS CANNSTATT.

BASEL, 1899

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

ÜBER CONDENSATIONEN

VON

AMINEN, PHENOLEN UND ALKOHOLEN

MIT

DINITROMETADICHLORBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

WILLY FÖHRENBACH

AUS CANNSTATT.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL, 1899

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

Meinem lieben Onkel

in

Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Herrn Professor Nietzki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit bereitwilligst erteilte, herzlich zu danken.

Einleitung.

Bekanntlich unterscheiden sich die Halogenderivate der Fettkörper von denen der aromatischen Reihe dadurch, dass ihre Halogene leicht gegen andere Substituenten ausgetauscht werden können; so z. B. gelingt es in Chlormethyl leicht das Chloratom durch den Amidrest zu ersetzen. Weit schwieriger ist es, die Halogene im Benzolkern zu eliminieren, um an deren Stelle eine andere Atomgruppe einzuführen. Während das Chlor in Chlorbenzol keineswegs mit Ammoniak reagiert, erlangt es eine grössere Beweglichkeit durch den Eintritt von Nitrogruppen, wie dies bei Tri- und Dinitrochlorbenzol der Fall ist.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Austauschfähigkeit des Chlors von der relativen Stellung zu den Nitrogruppen abhängig ist. Man kann z. B. das Chlor des Metanitrochlorbenzols nicht austauschen, während dies bei den Ortho- und Paraverbindungen leicht vor sich geht.

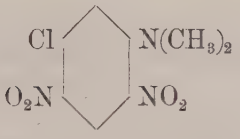
Von den Dihalogenderivaten des Nitrobenzols tauscht das aus dem Paradichlorbenzol erhaltene Dinitroprodukt (Cl 1,4 NO_2 2,6) nur ein Chloratom aus. Ein von Körner aus Metadichlorbenzol erhaltenes Dinitroprodukt von der Constitution (Cl 1,3 NO_2 4,6) sollte aus theoretischen Gründen beide Chloratome eliminieren. Nach Angabe von Körner, welcher diesen Körper nur in kleinen Mengen in Händen

hatte, gelingt es durch Kochen mit Alkalien nur ein Chlor gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen.

Nietzki und Schädler haben jedoch gezeigt, dass auch das zweite Chlor gegen verschiedene Radikale ausgewechselt werden kann. Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, in dieser Richtung weiter zu arbeiten. Ich habe auf Metadinitrodichlorbenzol einige aromatische und aliphatische Amine, wie Dimethyl- und Diäthylamin, p-Toluidin und α- und β-Naphtylamin, dann Phenole und Alkohole zur Einwirkung gebracht. Es hat sich gezeigt, dass von diesen Basen am leichtesten Dimethyl- und Diäthylamin reagierten, sogar leichter als Ammoniak, weil hier schon beim Erwärmen im offenen Gefäss zwei Chloratome ausgewechselt werden.

Experimenteller Teil.

Dinitrochlordimethylanilin.



Dinitrometadichlorbenzol reagiert äusserst leicht mit Dimethylamin unter Ersetzung der Chloratome durch den Dimethylaminrest.

Zur Substitution des ersten Chloratoms wurde folgenderweise verfahren.

Zu einer alkoholischen Dinitrodichlorbenzollösung bringt man in der Kälte alkoholisches Dimethylamin. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb, und es fällt ein gelber krystalliner Körper aus, den man absaugt und mehrmals mit Alkohol auswäscht. Einigemal aus Eisessig umkrystallisiert zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 131 ° C.

Die Analyse des bei 105 ° C. getrockneten Produktes bestätigt den Austausch des einen Chloratoms gegen den Dimethylaminrest.

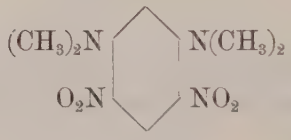
Sie liefert folgende Resultate:

I. 0,2615 gr Substanz gaben 37,9 ccm Stickstoff bei 7 ° C. und 738 mm Druck.

II. 0,1543 gr Substanz gaben 0,0888 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2Cl(NO_2)_2N(CH_3)_2$	
% N = 17,11	17,27 % N
% C = 39,10	
% H = 3,26	
% O = 26,07	
% Cl = 14.46	14,19 % Cl
100,00	

Dinitrodimethyldiamidobenzol.



Um in Dinitrodichlorbenzol beide Chloratome durch den Dimethylaminrest zu ersetzen, verfährt man wie folgt:

In eine heisse alkoholische Lösung von Dinitrodichlorbenzol giebt man alkoholisches Dimethylamin im Ueberschuss. Nachdem $^1/_2$ Stunde gekocht wurde, scheidet sich der Körper in gelben Krystallen aus.

Einigemal aus Eisessig umkrystallisiert zeigen sich dieselben vollkommen chlorfrei und den Schmelzpunkt 192 ° C.

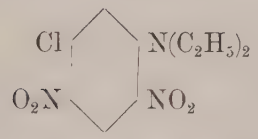
Auf Grund folgender Analyse kommt ihm die oben angeführte Formel zu.

I. 0,2721 gr Substanz gaben 0,4692 gr Kohlensäure und 0,1572 gr Wasser.

II. 0,1771 gr Substanz gaben 33.6 ccm Stickstoff bei 14 ° C. und 743 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2[N(CH_3)_2]_2(NO_2)_2$	
% C = 47,24	47,00 % C
% H = 5,51	6,39 % H
% O = 25,20	
% N = 22,05	22,16 % N
100,00	

Dinitrochlordiäthylanilin.



Behandelt man alkoholisches Dinitrodichlorbenzol mit Diäthylamin in der Kälte, so krystallisiert ein gelber Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert Krystalle liefert, die bei 98° schmelzen.

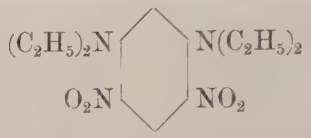
Erhaltene Zahlen stimmen auf die Formel von Dinitrochlordiäthylanilin.

I. 0,1718 gr Substanz gaben 0,0894 gr Chlorsilber.

II. 0,2281 gr Substanz gaben 31,4 ccm Stickstoff bei 21° C. und 737 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2ClN(C_2H_5)_2(NO_2)_2$	
% Cl = 12,98	12,85 % Cl
% C = 43,87	
% H = 4,39	
% O = 23,40	
% N = 15,36	15,56 % N
100,00	

Dinitrodiäthyldiamidobenzol.



Will man beide Chlor in Dinitrodichlorbenzol durch den Diäthylaminrest ersetzen, so bringt man zu einer alkoholischen Dinitrodichlorbenzollösung Diäthylamin im Ueberschuss und erhitzt das Gemisch zwei Stunden am Rückflusskühler, lässt dann erkalten und krystallisiert die sich abscheidenden Krystalle aus Alkohol um. Sie zeigen sich alsdann vollkommen chlorfrei und schmelzen bei 84° C.

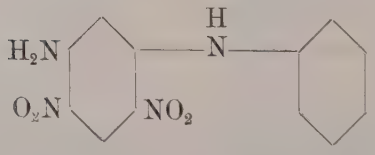
Die Analyse des bei 75° C. getrockneten Körpers bestätigt die oben erwähnte Formel.

I. 0,2140 gr Substanz gaben 0,4224 gr Kohlensäure und 0,1399 gr Wasser.

II. 0,3142 gr Substanz gaben 51,2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 734 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2[N(C_2H_5)_2]_2(NO_2)_2$	
% C = 54,19	53,83 % C
% H = 7,10	7,24 % H
% O = 20,65	
% N = 18,06	18,35 % N
100,00	

Dinitroamidodiphenylamin.



Durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter Druck lässt sich das Chloratom des Dinitrochlordiphenylamins durch die Amidogruppe ersetzen.

Zu diesem Zweck schloss ich das oben erwähnte Dinitrochlordiphenylamin mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss im zugeschmolzenen Rohr ein und hielt dasselbe 4 Stunden auf 140° C.

Das entstandene Produkt wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und einigemal aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigt sich alsdann vollkommen chlorfrei und bildet so dunkelrote Krystalle, die bei 204° C. schmelzen.

Auf Grund nachstehender Analyse kommt ihm die oben gegebene Formel zu.

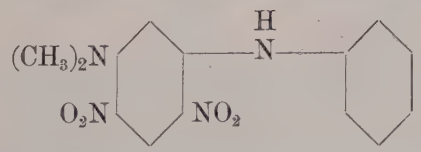
I. 0,1770 gr Substanz gaben 0,3388 gr Kohlensäure und 0,0639 gr Wasser.

II. 0,2155 gr Substanz gaben 38,6 ccm Stickstoff bei 17° C. und 744 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}N_4O_4$	
% C = 52,55	52,20 % C
% H = 3,65	4,01 % H
% O = 23,36	
% N = 20,44	20,73 % N
100,00	

Denselben Körper erhielt ich, indem ich das bereits von Schädler hergestellte Dinitroamidochlorbenzol und Anilin im geschlossenen Rohr auf 130° C. erhitzte. Nachdem ich es einigemal aus Alkohol umkrystallisiert hatte, erhielt ich dieselben dunkelroten Krystalle die bei 204° schmelzen.

Dinitrodimethylamidodiphenylamin.



Lässt man indessen anstatt alkoholischem Ammoniak alkoholisches Dimethylamin unter Druck auf Dinitrochlor-

diphenylamin einwirken, so wird das Chlor durch den Dimethylaminrest ersetzt.

Zu diesem Behufe wurde Dinitrochlordiphenylamin mit einem kleinen Ueberschuss von einem Molekül Dimethylamin in alkoholischer Lösung im Einschlussrohr 6 Stunden auf 130° C. erhitzt. Das beim Erkalten sich abscheidende Produkt bildet aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 124° C. Der gleiche Körper wird erhalten, wenn man auf Dinitrochlordimethylamidobenzol unter Druck Anilin einwirken lässt.

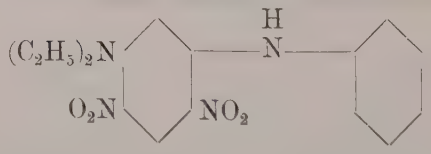
Das bei 105° C. getrocknete Produkt wurde analysiert und bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,2178 gr Substanz gaben 0.4431 gr Kohlensäure und 0,0997 gr Wasser.

II. 0,2072 gr Substanz gaben 34,1 ccm Stickstoff bei 17° C. und 738 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_4O_4$	
% C = 55,63	55,46 % C
% H = 4,64	5,05 % H
% O = 21,19	
% N = 18,54	18,89 % N
100,00	

Dinitrodiäthylamidodiphenylamin.



Das Chlor in Dinitrochlordiphenylamin lässt sich auch durch den Rest $N(C_2H_5)_2$ ersetzen.

Um dies zu bewerkstelligen, schliesst man Dinitrochlordiphenylamin mit Diäthylamin im Ueberschuss oder Dinitrochlordiäthylamidobenzol und Anilin im Rohr ein und erhitzt das Gemisch 4 Stunden auf 130° C.

In beiden Fällen krystallisiert nach dem Erkalten ein gelber Körper aus, der mit wenig Alkohol ausgewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert vollkommen chlorfrei ist und bei 113° C. schmilzt.

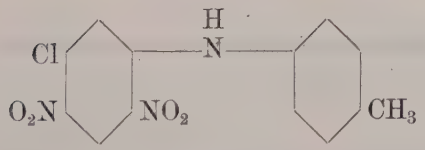
Die bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen auf die Formel des Dinitrodiäthylamidodiphenylamins.

I. 0,2154 gr Substanz gaben 0,4569 gr Kohlensäure und 0,1140 gr Wasser.

II. 0,2299 gr Substanz gaben 34,1 ccm Stickstoff bei 17° C. und 738 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{18}N_4O_4$	
% C = 58,18	57,84 % C
% H = 5,46	5,80 % H
% N = 16,97	17,03 % N
% O = 19,39	
100,00	

Dinitrochlorphenyltolylamin.



Beide Chloratome in Dinitrodichlorbenzol lassen sich successive durch den p-Toluidinrest ersetzen.

Zur Substitution des ersten Chloratoms giebt man zu einer alkoholischen Lösung von einem Molekül p-Toluidin tropfenweise eine alkoholische Lösung von Dinitrodichlor-

benzol im Ueberschuss unter stetem Umschütteln. Hierauf kocht man noch eine Stunde am Rückflusskühler. Die Bindung der freiwerdenden Salzsäure geschieht mit entwässertem Natriumacetat.

Es fällt nun schon in der Hitze ein rotgefärbtes, krystallines Produkt aus. Nach dem Erkalten wird dasselbe abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene Körper löst sich schwer in Alkohol, wird aber von Eisessig sehr leicht aufgenommen.

Aus Eisessig umkrystallisiert liefert er rote Krystalle vom Schmelzpunkt 149° C.

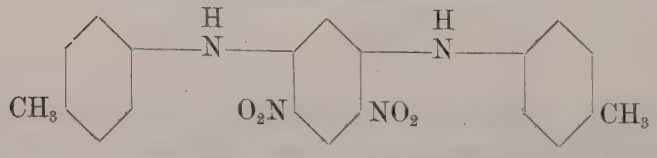
Die Analyse der bei 120° C. getrockneten Substanz bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,2005 gr Substanz gaben 24,2 ccm Stickstoff bei 18° C. und 733 mm Druck.

II. 0,1911 gr Substanz gaben 0,0888 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{10}O_4N_3$	
% C = 50,73	
% H = 3,25	
% O = 20,81	
% N = 13,66	13,71 % N
% Cl = 11,55	11,45 % Cl
100,00	

Ditolyldinitrometaphenylendiamin.



Schliesst man die berechneten Mengen Dinitrodichlorbenzol und p-Toluidin im Ueberschuss mit etwas Alkohol in ein Rohr ein und erhitzt 5 Stunden auf 120° C., so

werden in demselben beide Chlor durch den Toluidinrest ersetzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln aus. Diese werden mit Alkohol gut ausgewaschen und einigemal aus Eisessig umkrystallisiert. Der Körper zeigt sich nun vollkommen chlorfrei und hat einen Schmelzpunkt von 182° C.

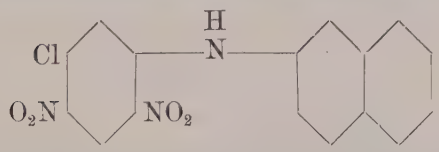
Er wurde bei 120° C. getrocknet, und die Analyse bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,2 gr Substanz gaben 0,4652 gr Kohlensäure und 0,0944 gr Wasser.

II. 0,2741 gr Substanz gaben 35,8 ccm Stickstoff bei 23° C. und 734 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{18}N_4O_4$	
% C = 63,49	63,40 % C
% H = 4,77	5,20 % H
% O = 16,93	
% N = 14,81	14,61 % N
100,00	

Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamin.



Ich habe ferner die Einwirkung von β-Naphtylamin auf Dinitrodichlorbenzol studiert.

Das erste Chloratom substituiert man nun folgendermassen. Man löst β-Naphtylamin im Ueberschuss in Alkohol auf und bringt zu dieser Lösung eine alkoholische Dinitrodichlorbenzollösung. Hierauf kocht man das Reaktionsgemisch während zweier Stunden am Rückflusskühler. Nach

dem Erkalten scheidet sich ein roter Körper aus, den man mehrmals mit heissem Alkohol auswäscht, um das überschüssige β-Naphtylamin zu beseitigen.

Dann krystallisiert man den Körper einigemal aus Eisessig um und erhält ihn constant bei 178° schmelzend.

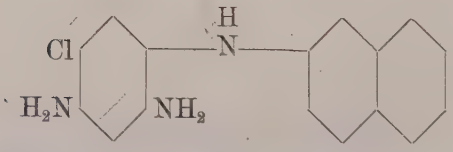
Auf Grund folgender Analyse kommt ihm die oben angeführte Formel zu.

I. 0,1974 gr Substanz gaben 0,0807 gr Chlorsilber.

II. 0,1965 gr Substanz gaben 20,8 ccm Stickstoff bei 12° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}N_3O_4Cl$	
% C = 55,90	
% H = 2,91	
% N = 12,23	12,41 % N
% O = 18,63	
% Cl = 10,33	10,08 % Cl
100,00	

Diamidochlorphenyl-β-naphtylamin.



Zur Reduktion des Nitrokörpers wurde folgendermassen verfahren.

Das Nitroprodukt wird fein zerrieben, mit Alkohol angeschlemmt und in kleinen Portionen in eine heisse Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure bei Anwesenheit von freiem Zinn eingetragen. Hierbei geht es langsam in Lösung und in dem Masse scheidet sich das Zinndoppelsalz

des salzsauren Reduktionsproduktes in kleinen, perlmutterglänzenden Nadeln ab.

Ist alles eingetragen, so verjagt man durch Eindampfen auf dem Wasserbad den Alkohol, lässt erkalten und fällt mit Salzsäure das Reduktionsprodukt vollständig aus. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem Filtrat verjagt man den Schwefelwasserstoff durch Kochen und fällt mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der Base aus. Dasselbe ist äusserst leicht in Wasser löslich und wird gereinigt, indem man es in wenig Wasser auflöst und mit alkoholischer Salzsäure fällt. Es bildet so farblose Nädelchen, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Zur Analyse bei 100° C. getrocknet, bildet der Körper das einsäurige Salz des Diamidochlorphenyl-β-naphtylamins.

I. 0,2478 gr Substanz gaben 0,2211 gr Chlorsilber.

II. 0,1821 gr Substanz gaben 21,5 ccm Stickstoff bei 23° C. 743 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_3Cl(HCl)$	
% C = 60,00	
% H = 4,69	
% N = 13,12	13,37 % N
% Cl = 21,19	22,03 % Cl
100,00	

Sulfat des Diamidochlorphenyl-β-naphtylamins.

Löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisiert beim Stehenlassen das Sulfat in farblosen Nadeln aus.

Zur Reinigung werden dieselben nochmals in wenig Wasser gelöst und auf gleiche Weise mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt.

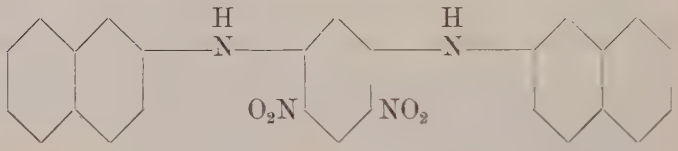
Die Schwefelsäurebestimmung des bei 100° C. getrockneten Körpers beweist die Anwesenheit des zweisäurigen Salzes.

I. 0,1642 gr Substanz gaben 0,4883 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_3Cl(2H_2SO_4)$	
% H_2SO_4: 40,87	40,81 % H_2SO_4

---

s-β-Dinaphtyldinitro-m-phenylendiamin.



Dieser Körper wurde erhalten, indem man Dinitrodichlorbenzol und β-Naphtylamin im Ueberschuss ohne Lösungsmittel gut durcheinander mischt und dann das Gemisch 4 Stunden im Paraffinbad auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man die braune Masse mehrmals mit Alkohol aus, um das β-Naphtylamin zu entfernen, dann mit Eisessig, bis sich dieser nicht mehr gelb färbt, zur Beseitigung des Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamins.

Der Rückstand ist unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen ziemlich leicht löslich in Tolnol.

Mehrmals aus demselben umkrystallisiert, liefert er orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216° C.

Die Analyse des bei 150° C. getrockneten Körpers bestätigt die oben angeführte Formel.

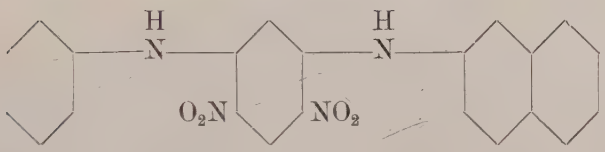
I. 0,1146 gr Substanz gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 28° C. und 741 mm Druck.

II. 0,2233 gr Substanz gaben 0,5673 gr Kohlensäure und 0,0922 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{18}N_4O_4$	
% N = 12,45	12,79 % N
% C = 69,33	69,27 % C
% H = 4,00	4,12 % H
% O = 14,22	
100,00	

---

s-β-Naphtylphenyldinitro-m-phenylendiamin.



Das Chlor in Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamin kann durch den Anilinrest ersetzt werden, indem man Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamin mit Anilin 2 Stunden am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln kocht. Zur Beseitigung des überschüssigen Anilins wird das Gemisch mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Der so erhaltene Körper löst sich nicht in Alkohol und Essigäther, wohl aber in Eisessig.

Mehrmals aus demselben umkrystallisiert, liefert er ein orangegelbes krystallines Produkt, das vollkommen chlorfrei ist und den Schmelzpunkt 162° C. zeigt.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen auf die Formel des s-β-Naphtylphenyldinitro-m-phenylendiamins.

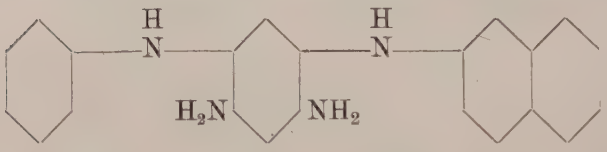
I. 0,2268 gr Substanz gaben 28,6 ccm Stickstoff bei 24° C. und 743 mm Druck.

II. 0,2249 gr Substanz gaben 0,5448 gr Kohlensäure und 0,0899 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{16}N_4O_4$	
% N = 14,00	14,22 % N
% O = 16,00	
% C = 66,00	66,02 % C
% H = 4,00	4,40 % H
100,00	

---

s-β-Naphtylphenyldiamido-m-phenylendiamin.



Um den Nitrokörper zu reduzieren, werden 10 gr desselben mit 30 ccm concentrierter Salzsäure fein zu einem Brei zerrieben. Hierauf bringt man zu demselben unter stetem Schütteln eine Lösung von 50 gr Zinnchlorür in 30 ccm concentrierter Salzsäure, erhitzt das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbad, indem man in kleinen Portionen freies Zinn zugiebt; nun lässt man erkalten, saugt den Rückstand ab, schlemmt denselben mit Wasser an und leitet zum Entzinnen Schwefelwasserstoff ein; dann filtriert man ab, verjagt durch Kochen den Schwefelwasserstoff, dampft die Lösung noch etwas ein und fällt mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz aus. Zur Reinigung löst man dasselbe in wenig Wasser und fällt es wieder mit alkoholischer Salzsäure.

Hierbei erhält man farblose Nadeln, die sich an der Luft sehr bald dunkel färben.

Zur Analyse wurden sie daher im Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse ergab die Bestätigung der obigen Formel.

I. 0,2943 gr Substanz gaben 0,1122 gr Chlorsilber.

II. 0,1543 gr Substanz gaben 20,2 ccm Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.

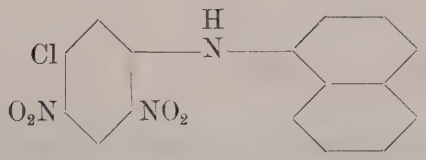
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_4(HCl)$	
% C = 70,12	
% N = 14,87	15,09 % N
% H = 5,58	
% Cl = 9,43	9,41 % Cl
100,00	

Oxydationsprodukt.

Wird das s-β-Naphtylphenyldiamido-m-phenylendiamin in viel Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, dann erwärmt und Braunstein zugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun. Es wird dann heiss filtriert, und es scheiden sich im Filtrat sofort dunkle, blauschillernde Krystalle des Oxydationsproduktes ab.

Das Produkt löst sich in Wasser gar nicht, in Alkohol nur wenig. Mit Schwefelsäure giebt es die charakteristischen Farbenreaktionen.

Dinitrochlorphenyl-α-naphtylamin.



Es war von Interesse, auch die Substitution von α-Naphtylamin gegen Chlor in Dinitrodichlorbenzol zu studieren.

Ich verfuhr daher in folgender Weise, indem ich zur Substitution des ersten Chloratoms die berechneten Mengen Dinitrodichlorbenzol und α-Naphtylamin im Ueberschuss mit etwas Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 150° C. erhitzte. Nach dem Erkalten krystallisiert ein gelber Körper aus, der, nachdem man ihn einigemal mit Alkohol ausgewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisiert hat, den Schmelzpunkt 206° C. besitzt.

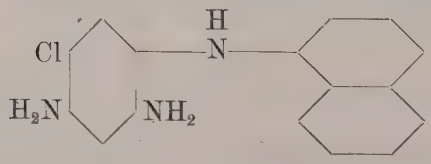
Die Analyse des bei 150° C. getrockneten Körpers bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,2144 gr Substanz gaben 23,3 ccm Stickstoff bei 17° C. und 742 mm Druck.

II. 0,2401 gr Substanz gaben 0,0987 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}N_3O_4Cl$	
% Cl = 10,33	10,16 % Cl
% C = 55,90	
% H = 2,91	
% N = 12,23	12,54 % N
% O = 18,63	
100,00	

Diamidochlorphenyl-α-naphtylamin.



Die Reduktion des Nitrokörpers gelingt, wenn man denselben mit Alkohol anschlemmt, in eine heisse Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei Anwesenheit von überschüssigem Zinn einträgt. Der Nitrokörper löst sich hierbei langsam auf und nach dem Abdampfen des Alkohols fällt

auf Zusatz von Salzsäure das Zinndoppelsalz als weisse Krystallmasse aus.

Um dasselbe zinnfrei zu erhalten, wird es in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und aus dem Filtrat das salzsaure Salz mit alkoholischer Salzsäure in weissen Nadeln ausgefällt, die sich an der Luft sehr bald violett färben.

Dieser Körper wurde im Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknet, und die ausgeführte Analyse bestätigt die ihm gegebene Formel.

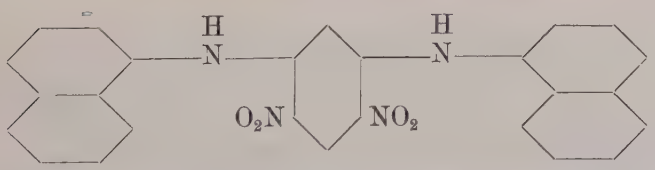
I. 0,2102 gr Substanz gaben 24,4 ccm Stickstoff bei 17° C. und 742 mm Druck.

II. 0,2198 gr Substanz gaben 0,4823 gr Kohlensäure und 0,0987 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_3Cl(HCl)$	
% C = 60,00	59,82 % C
% N = 13,12	13,40 % N
% Cl = 22,19	
% H = 4,69	4,95 % H
100,00	

---

s-α-Dinaphtyldinitro-m-phenylendiamin.



Erhitzt man α-Naphtylamin im Ueberschuss mit Dinitrodichlorbenzol im Paraffinbad 5 Stunden auf 150° C., so werden beide Chloratome durch den α-Naphtylaminrest ersetzt. Hierbei entsteht eine zähe, dunkle Masse, die man mehrmals mit heissem Alkohol und Eisessig auswäscht. Der

zurückbleibende Körper ist in Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich, dagegen leicht löslich in Xylol.

Aus demselben mehrmals umkrystallisiert, ist der Körper vollkommen chlorfrei und schmilzt bei 253° C.

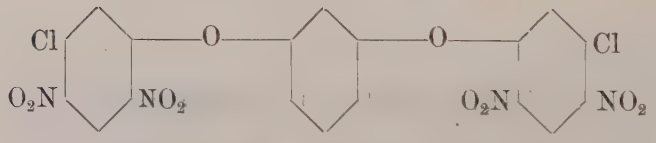
Auf Grund folgender Analyse kommt ihm die oben gegebene Formel zu.

I. 0,1955 gr Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.

II. 0,2364 gr Substanz gaben 0,6002 gr Kohlensäure und 0,0927 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{18}N_4O_4$	
% C = 69,33	% C = 69,20
% H = 4,00	% H = 4,35
% N = 12,45	% N = 12,50
% O = 14,22	
100,00	

Resorcintetranitrodichlordiphenyl.



Die Fähigkeit der Chloratome gegen Amidreste ausgetauscht zu werden, zeigen sie auch gegen hydroxylierte Verbindungen; ein Beispiel dafür liefert das Verhalten des Resorcins gegen Dinitrodichlorbenzol.

Ich löste molekulare Mengen von Resorcin und Natrium in Alkohol auf und brachte die berechnete Menge Dinitrodichlorbenzol ebenfalls in Alkohol gelöst dazu. Nun wurde das Gemisch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbe Krystalle

aus, welche durch Abwaschen mit Wasser vom anhaftenden Kochsalz getrennt werden.

Der Körper wird nun aus Eisessig umkrystallisiert und schmilzt bei 165° C.

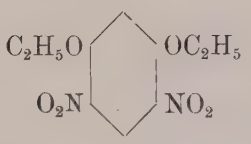
Ausgeführte Analyse bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,1775 gr Substanz gaben 0,1002 gr Chlorsilber.

II. 0,2212 gr Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_8O_{10}Cl_2N_4$	
% C = 42,27	
% H = 1,57	
% Cl = 13,89	13,91 % Cl
% N = 10,96	11,25 % N
% O = 31,31	
100,00	

Dinitrodiäthylresorcin.



Zum Schluss vorliegender Arbeit versuchte ich noch die Chloratome gegen zwei Aethoxylgruppen auszutauschen und verfuhr damit, wie folgt:

Die berechnete Menge Natrium wird in Alkohol aufgelöst und zu dieser Auflösung giebt man unter Abkühlung die berechnete Menge alkoholisches Dinitrodichlorbenzol. Nachdem alles eingetragen ist, kocht man noch einige Zeit auf dem Wasserbad, wobei sich neben Kochsalz das Reaktionsprodukt abscheidet. Dieses wird mit Wasser gut aus-

gewaschen und dann aus Xylol umkrystallisiert. Der Körper bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 148° C.

Er wurde bei 115° C. getrocknet und das Resultat der Analyse bestätigt die oben angeführte Formel.

I. 0,2801 gr Substanz gaben 0,4797 gr Kohlensäure und 0,1245 gr Wasser.

II. 0,2490 gr Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 17° C. und 744 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{12}O_6N_2$	
% C = 46,87	46,69 % C
% H = 4,69	4,92 % H
% O = 37,50	
% N = 10,94	11,19 % N
100,00	

Zusammenstellung der Resultate.

1. Dinitrodichlorbenzol giebt mit alkoholischem Dimethylamin in der Kälte Dinitrochlordimethylanilin.

$$C_6H_2ClN(CH_3)_2NO_2)_2.$$

2. Dinitrodichlorbenzol mit alkoholischem Dimethylamin im Ueberschuss gekocht, liefert Dinitrodimethyldiamidobenzol.

$$C_6H_2[N(CH_3)_2]_2(NO_2)_2.$$

3. Dinitrodichlorbenzol giebt mit Diäthylamin in der Kälte Dinitrochlordiäthylanilin.

$$C_6H_2ClN(C_2H_5)_2NO_2)_2.$$

4. Dinitrodichlorbenzol liefert mit Diäthylamin im Ueberschuss gekocht Dinitrodiäthyldiamidobenzol.

$$C_6H_2[N(C_2H_5)_2]_2(NO_2)_2.$$

5. Dinitrochlordiphenylamin mit alkoholischem Ammoniak unter Druck erhitzt giebt Dinitroamidodiphenylamin.

$$C_{12}H_{10}N_4O_4.$$

6. Dinitrochlordiphenylamin mit alkoholischem Dimethylamin unter Druck erhitzt liefert Dinitrodimethylamidodiphenylamin.

$$C_{14}H_{14}N_4O_4.$$

7. Dinitrochlordiphenylamin mit Diäthylamin unter Druck erhitzt, giebt Dinitrodiäthylamidodiphenylamin.

$$C_{16}H_{18}N_4O_4.$$

8. Dinitrodichlorbenzol condensiert sich mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung zu einem Dinitrochlorphenyltohylanim.

$$C_{13}H_{10}N_3O_4.$$

9. Dinitrodichlorbenzol mit p-Toluidin im Ueberschuss unter Druck erhitzt, giebt Ditolyldinitrometaphenylendiamin.

$$C_{20}H_{18}N_4O_4.$$

10. Dinitrodichlorbenzol mit β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung gekocht, liefert Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamin.

$$C_{16}H_{10}N_3O_4Cl.$$

11. Durch Reduktion des Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das salzsaure Diamidochlorphenyl-β-naphtylamin.

$$C_{16}H_{14}N_3Cl(HCl).$$

12. Das salzsaure Diamidochlorphenyl-β-naphtylamin mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, verwandelt sich in ein Sulfat des Diamidochlorphenyl-β-naphtylamins.

$$C_{16}H_{14}N_3Cl(_2H_2SO_4).$$

13. β-Naphtylamin im Ueberschuss mit Dinitrodichlorbenzol im Paraffinbad auf 150° erhitzt, liefert s-β-Dinaphtyldinitro-m-phenylendiamin.

$$C_{26}H_{18}N_4O_4.$$

14. Dinitrochlorphenyl-β-naphtylamin mit Anilin gekocht, giebt s-β-Naphtylphenyldinitro-m-phenylendiamin.

$$C_{22}H_{16}N_4O_4.$$

15. Durch Reduktion des s-β-Naphtylphenyldinitro-m-phenylendiamin mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man das salzsaure Salz des s-β-Naphtylphenyldiamido-m-phenylendiamins.

$$C_{22}H_{20}N_4(HCl).$$

16. Erhitzt man Dinitrodichlorbenzol, Alkohol und α-Naphtylamin im Ueberschuss im geschlossenen Rohr auf 150° C., so erhält man Dinitrochlorphenyl-α-naphtylamin.

$$C_{16}H_{10}N_3O_4Cl.$$

17. Dieses lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure in das salzsaure Diamidochlorphenyl-α-naphtylamin überführen.

$$C_{16}H_{14}N_3Cl(HCl).$$

18. α-Naphtylamin im Ueberschuss mit Dinitrodichlorbenzol im Paraffinbad auf 150° C. erhitzt, liefert s-α-Dinaphtyldinitro-m-phenylendiamin.

$$C_{26}H_{18}N_4O_4.$$

19. Resorcin und Natrium in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Dinitrodichlorbenzol 3 Stunden gekocht, giebt Resorcintetranitrodichlordiphenyl.

$$C_{18}H_8O_{10}N_4Cl_2.$$

20. Die berechneten Mengen Alkohol, Natrium und alkoholisches Dinitrodichlorbenzol unter Abkühlung gemischt, liefern Dinitrodiäthylresorcin.

$$C_{10}H_{12}O_6N_2.$$